

УДК 543.422

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ И НЕРАСТВОРЕННЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ АЛЮМИНИЯ В СТАЛИ НА ЭМИССИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ «СПЕКТРОЛАБ»

*Т.А.Донец, И.М.Долганюк**ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат»
309515 Старый Оскол, Белгородская область, ОАО ОЭМК
dolganuk@oemk.ru*

Поступила в редакцию 20 июня 2006 г.

Рассмотрена схема работы методики PIMS (пиковый интегральный метод «Спектро») для определения растворенных и нерастворенных составляющих алюминия в металле на эмиссионном спектрометре «Спектролаб». В предположении о справедливости основной идеи PIMS предложена иная модель экспрессного определения степени растворения алюминия (на основании тех же измеренных интенсивностей: в начальный период обыскривания и при стационарном развитии разряда).

Точность результатов при определении растворенного алюминия через измеренную по методике степень растворения не уступает точности химической методики.

**Донец Татьяна Анатольевна – инженер
спектрального анализа спектральной группы
химической лаборатории ОЭМК.**

**Область научных интересов: спектральный
и рентгеноспектральный анализ.**

Автор 3 публикаций.

**Долганюк Иван Михайлович – начальник
спектральной группы химической лаборато-
рии химической лаборатории ОЭМК.**

**Область научных интересов: физика плаз-
мы, аналитическая химия.**

Автор 12 публикаций.

Известно, что в стали Al (как и некоторые другие элементы: В, Ti, Ca), может находиться в двух фазах: в виде твердого раствора и Al_2O_3 , присутствующего в виде неметаллических включений. Таким образом, общее содержание алюминия складывается из растворенной (Al_p) и нерастворенной (Al_n) составляющих. Иногда понятие «растворенный» подменяется на «кислоторастворимый», поскольку в этом заключается сущность химического способа определения растворенной составляющей.

Определение содержания Al_p и особенно его доли от общего содержания алюминия ($f = Al_p / Al_{общ}$) в стали представляет интерес для металловедов и технологов, так как является показателем качества выплавляемого металла, степени его раскисленности, загрязненности неметаллическими включениями, что в свою очередь непосредственно влияет на технологические параметры и показатели разливки и прокатки. Некоторые зарубежные потребители нашего металла заинтересованы в том, чтобы и в готовой продукции

наряду с содержанием алюминия общего определялось значение растворенного алюминия.

Химический способ определения соотношения фаз достаточно трудоемок и длителен, так как включает определение растворенного и общего алюминия двумя независимыми методиками [1,2], требует специального отбора проб в виде более мелкой стружки, при этом ошибка определения f , как при любом косвенном методе, велика, особенно в области низких содержаний алюминия. Если же использовать результаты спектрального определения $Al_{\text{общ}}$ при определении Al_p химическим методом, то реально получить во-

обще лишнее смысла значение f (например, $f > 100\%$). Поэтому понятен интерес аналитиков к альтернативному и более экспрессному способу решения этой задачи.

Метод PIMS (пиковый интегральный метод «Спектро») был разработан и внедрен на спектрометрах этой фирмы около двадцати лет назад [3,4]. Он основан на предположении, что под воздействием разряда низковольтной искры в атмосфере аргона неметаллические включения подвергаются более раннему испарению, т.е. в начале цикла обжига пробы на кривой развития разряда есть «пик», высота которого зависит от содержания в пробе Al_2O_3 . (рис. 1).

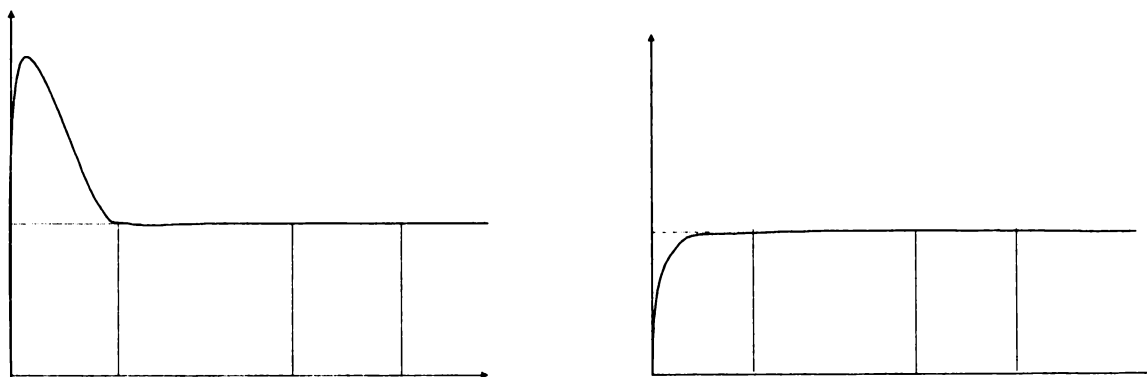


Рис.1. Схематичный вид кривых обжигания для проб: а – содержащих Al_p и $Al_{\text{общ}}$; б – содержащих только Al_p (содержание $Al_{\text{общ}}$ в пробах одинаково)

Практически же идея PIMS реализована за счет наличия в измерительной программе двух периодов интегрирования (на рис. 1а – Δt_1 и Δt_2). По соотношению измеренных в эти периоды интенсивностей I_1 и I_2 рассчитываются доли растворенного и нерастворенного алюминия.

В течение года на нашем первом спектрометре Спектролаб-М делались безуспешные попытки запуска программы PIMS, но лишь в 1997 году после установки новой версии программного обеспечения V4.23d под руководством сервисного инженера удалось составить соответствующую измерительную программу и провести испытания методики.

Существенным является техническая возможность интегрирования на канале Al и соответствующем канале сравнения Fe (эти же каналы используются и для измерения $Al_{\text{общ}}$) в течение еще двух периодов: в начальный момент развития разряда (Δt_1) и при стационарном его развитии (Δt_2). При этом подключается специальный, более мощный режим генератора. Если, меняя режим индексации результатов измерений, проследить поэтапно за математическими операциями с измеренными интенсивностями, то видно, что результатом измерений по программе

PIMS является некоторая величина – $f_{\text{расч}}$, которая в дальнейшем используется как f . Модель ее расчета в версии V4.23d выглядит так:

$$f_{\text{расч}} = k (I_2^{\text{отп}} - A_2) / (I_1^{\text{отп}} - A_1), \quad (1)$$

где: $I_1^{\text{отп}}$, $I_2^{\text{отп}}$ – относительные интенсивности, измеренные в периоды t_1 и t_2 соответственно; k , A_1 , A_2 – постоянные параметры, которые должны быть заданы во время составления измерительной программы.

В более ранних версиях программное обеспечение (ПО) модель расчета еще более проста:

$$f_{\text{расч}} = I_2^{\text{отп}} / I_1^{\text{отп}}. \quad (2)$$

В обеих версиях после определения содержаний в пробе элементов, в том числе и алюминия, вместе с $Al_{\text{общ}}$ выдаются:

$$\begin{aligned} Al_p &= Al_{\text{общ}} \cdot f_{\text{расч}}, \\ Al_{\text{н}} &= Al_{\text{общ}} \cdot (1 - f_{\text{расч}}). \end{aligned} \quad (3)$$

Одновременно выдается еще один фактор, который так и называется – PIMS и рассчитывается как отношение интенсивностей линии сравнения Fe в периоды Δt_1 и Δt_2 .

Понятно, что оценить работу программы PIMS, чувствительность метода к изменению степени

растворения f возможно лишь по образцам, различающимся по этому параметру. К сожалению, стандартных образцов (СО), удовлетворяющих этому требованию, не существует. Поэтому первоначальная оценка была сделана нами по производственным пробам с разными значениями $Al_{общ}$.

Хотя все полученные по методике значения Al_p и Al_{II} находились в допустимых пределах с результатами химического метода, результаты по $f_{расч}$ не соответствовали качеству металла ОЭМК. При вычислениях $f_{расч}$ вручную по схеме (1) некоторые результаты вообще не имели смысла, ибо были больше единицы (некоторые – много больше). В отдельных случаях знаменатель оказался отрицательным, т.е. теоретически мог принимать и нулевое значение. Благодаря заложенным в программе ограничениям, когда при $f_{расч} > 1$ и $f_{расч} < 1$ его значение принимается равным 1, создается видимость удовлетворительной работы методики и впечатление, что наблюдаемую «систему» в завышении результатов (большая часть $f_{расч}$ была показана равной 1) можно устранить коррекцией вводимых параметров.

Видно, что в расчетах используется сразу три таких параметра (A_1 , A_2 и k), которые могут влиять на результаты определения $f_{расч}$. Однако их смысл и способ установления (теоретический или экспериментальный) нам остался неясен, ибо не известен физический смысл самой зависимости (1), равно как и зависимости (2). Сложилось впечатление, что усложнение (1) по сравнению с (2) в более поздних версиях ПО – попытка иметь возможность влияния на результаты $f_{расч}$ с целью их оперативной коррекции.

Из [2] следует, что зависимость (2) была получена «сопоставлением» I_2 и I_1 , далее «эмпирически установлено», что $Al_{общ} \cdot f_{расч} = Al_p$. В качестве иллюстрации в статье приведены два рисунка. На первом изображена градуировочная зависимость для $Al_{общ}$, построенная по СО, на втором – зависимость, построенная для проб, в которых спектральным методом определено (т.е. снято с первого графика) значение $Al_{общ}$, а затем как $Al_{общ} \cdot f_{расч}$ рассчитано значение Al_p . Доводом в пользу методики PIMS служит наличие прямой зависимости для Al_p от интенсивности, измеренной в Δt_2 .

С этим «доказательством» трудно согласиться. По сути на рисунках изображена одна и та же зависимость (от $Al_{общ}$), т.к. в той же статье [2] страницей раньше утверждается, что «интенсивность при стационарном состоянии разряда дает точное значение $Al_{общ}$ », а период Δt_2 именно таким и

является. На этом же положении основан, кстати, количественный эмиссионный метод анализа.

На наш взгляд, наличие прямолинейной зависимости Al_p от I_2 может быть объяснено двумя причинами:

- степень растворения алюминия во взятых для исследования пробах (т.е. значение f) отличается незначительно;
- чувствительность методики к изменению f мала и значение этого коэффициента рассчитано неправильно.

Есть еще одно противоречие: если градуировочная зависимость для Al_p от I_2 может быть найдена, то нет и необходимости в методике PIMS.

Таким образом, работа программы PIMS в ее первоначальном варианте не была нами принята, а возможности для ее усовершенствования в версии V23.d мы не имели из-за недостатков этой версии для основных измерений.

Однако, сама идея метода, на наш взгляд, заслуживала внимания, техническая возможность измерения аналитических сигналов была во всех версиях, поэтому было решено провести самостоятельные исследования возможности определения составляющих алюминия на спектрометре «Спектролаб».

Первоначально был подтвержден эксперимент, который автором методики приводится в [3,4] как доказательство наличия «пики» на кривой обескисливания вследствие присутствия в пробе нерастворенных фаз.

Кривые развития разряда были построены методом интегрирования (в оригинале они получены в виде осциллограмм) для двух образцов, в которых содержание $Al_{общ}$ примерно одинаково (около 0,3%), а степень растворения значительно отличается (около 95 и 60%). Хотя ошибка измерений при интегрировании в течение 0,5 с очень велика, все серии измерений подтвердили увеличение «пики» с увеличением доли нерастворенных фаз (рис. 2).

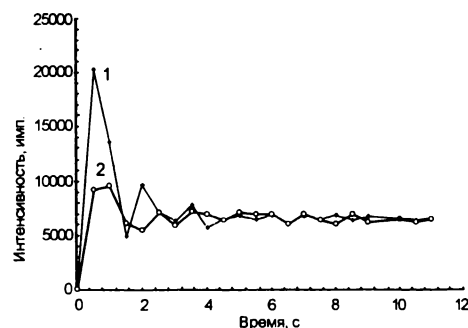


Рис. 2. Кривые обескисливания в режиме «pims» для проб с разной степенью раскисления: 1 – $Al_{общ} \approx 0,3\%$, $f \approx 95\%$; 2 – $Al_{общ} \approx 0,3\%$, $f \approx 60\%$.

Хотя увидеть полное отсутствие «пика» удалось лишь на кривой обыскривания Fe, основополагающая идея PIMS была взята нами за основу: вид кривых обыскривания для образцов с одинаковым $Al_{общ}$, но разным $f = Al_p / Al_{общ}$ должен соответствовать рис. 1.

Далее мы исходили опять же из авторской версии, что только «амплитуды, превышающие некоторый уровень, относятся к нерастворенному алюминию» [3,4,5]. Логично предположить, что такой уровень на кривой развития разряда соответствует интенсивности при стационарном его состоянии - I_0 .

Аналитические сигналы, снятые в разные промежутки времени, на рис. 1. соответствуют площадям под соответствующими участками кривой. Уровень I_0 делит I_1 на две части: I_1^I и I_1^{II} , поэтому лишь I_1^I можно считать соответствующей Al_p .

Поскольку $I_1^I = I_1 - I_1^{II}$, а $I_1^{II} = I_2$ при $\Delta t_1 = \Delta t_2$, то можно предположить, что есть зависимость:

$$I_1 - I_2 = k \cdot Al_p \quad (4)$$

или $I_1 - I_2 = k \cdot (Al_{общ} - Al_p)$.

Но такая зависимость не может быть использована в качестве аналитической, ибо уровень абсолютных интенсивностей зависит от дрейфа прибора и периодически меняется почти вдвое из-за загрязнения оптики. Использовать в качестве внутреннего стандарта интенсивность Fe имеет смысл только в период t_2 , поскольку в начальный период t_1 она испытывает колебания в противофазе по отношению к интенсивности алюминия (экспериментально: среднеквадратическое отклонение в серии измерений I_1 значительно меньше, чем в такой же серии для $I_1^{«тн»}$).

В качестве внутреннего стандарта нами была выбрана I_2 , которая измеряется практически одновременно с I_1 и идеально учитывает и приборный дрейф, и изменения уровня сигнала вследствие загрязнения оптики.

Если учесть, что I_2 пропорциональна содержанию $Al_{общ}$, то можно предположить, что вместе с зависимостью (4) должна существовать и зависимость:

$$(I_1/I_2) - 1 = A \cdot (1 - f). \quad (5)$$

Вид полученного выражения согласуется с первоначальным предположением, что при $f = 1$ (100% растворенный алюминий) I_1/I_2 принимает значение, близкое к единице.

Таким образом, из идеи метода следует, что возможную аналитическую зависимость степени растворения следует искать как функцию от I_1/I_2 .

Разработка методики была начата с выбора

условий измерений.

Были сняты кривые обыскривания в режиме обычной искры и в режиме, установленном фирмой для программы PIMS. По своим параметрам ($C = 12,2$ мкФ, $L = 130$ мкГн) второй ближе к режиму предварительного обыскривания аналитической программы, когда проба прорабатывается на большую глубину, но еще более мощный. «Пик» на кривой обыскривания в этом режиме становится более компактным (узким и высоким) нежели в искровом. Это существенно, поскольку для расчетов по схеме (5) необходимо, чтобы t_1 было достаточным, чтобы измерить «пик» полностью. Увеличением t_1 было проверено, что величина $(I_1 - I_2)$ не увеличивается после 3-х секунд, поэтому выбрано $t_1 = t_2 = 3$ с. Таким образом, весь цикл измерений состоит из следующих этапов: продувка (4 с), интегрирование I_1 (3 с), предобжиг (7 с), интегрирование I_2 (3 с).

Наиболее трудным оказался вопрос пробоподготовки. Рекомендацией фирмы является использование шлифовальной бумаги, не содержащей корунд (Al_2O_3) даже при определении $Al_{общ}$, что, на наш взгляд, чрезмерно и в условиях заводских лабораторий просто невыполнимо. Но в начальный период развития разряда состояние поверхности имеет, без сомнения, решающую роль. Загрязнение поверхности Al_2O_3 проявляется, видимо, на всех марках и передлах, но наиболее критичны к нему «мягкие» типы марок и пористые пробы. Результатом внедрения корунда в поры является повышенный разброс результатов по I_1 в сравнении, например, с материалом СО. Естественно считать, что загрязнение приводит к завышению отсчетов.

Качество заточки, проявляющееся в «затертости» поверхности, которое зависит как от материала пробы, так и степени износа бумаги, заметно по падению интенсивности Fe в тот же первый период интегрирования. Для оценки «правильности» развития разряда для каждого измерения оценивался параметр $R = I_1^{Fe} / I_2^{Fe}$, соответствующий PIMS в фирменном варианте

Поскольку бумагой с другим абразивным материалом, кроме корунда мы не располагали, то в дальнейшем придерживались следующего правила: получить не менее трех повторяемых результатов (с расхождением не более 2% абс. по f) от трех разных заточек образца. При этом было сделано предположение, что искажение происходит в сторону завышения I_1 , т.е. занижения f , за исключением случая, если пятна обыскривания хотя бы частично наложились. Такие измерения не учитывались, как и те, которые были

сделаны при ненормальном развитии разряда ($R \neq 0,97-0,99$).

Для градуировки были отобраны образцы из числа производственных проб разных переделов и материала СО с тем, чтобы представить все диапазоны изменения $Al_{общ}$ от 0,005 до 0,40%. В каждой группе элементов с примерно одинаковым значением $Al_{общ}$ было отобрано минимум по два образца с разным значением f (отбирались образцы, максимально отличающиеся по величине I_1/I_2). В таком образом отобранных образцах дважды были выполнены измерения $Al_{общ}$ и $Al_{расч}$ химическим методом.

На спектрометре было снято 5 серий измерений в разные дни работы установки.

Зависимость строилась как функция от f для $(I_1 - I_2)/I_2$. Зависимость можно оценить как линейную (рис.3). График проходит через точку (99%, 0), как это и предполагалось. Таким образом, вид полученной зависимости согласуется с выражением (5).

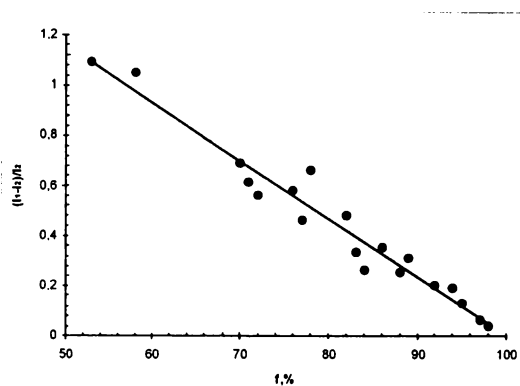


Рис.3. Градуировочная зависимость для определения f

Первое время все расчеты выполнялись вручную, вычислялись значения R и $((I_1/I_2) - 1)$. Отбрасывались искривления с $R \neq 0,97-0,99$, для остальных графически находились значения f . Количество заточек поверхности пробы определялось достижением повторяющихся результатов с наименьшим значением f , но было не менее 3-х (а иногда достигало и 5-6-ти).

С появлением второго спектрометра появилась возможность отградуировать его по f как для «псевдоэлемента» по рассчитанным графически градуировочным коэффициентам. Одновременно выдаются значения R , интенсивностей алюминия и железа в периоды Δt_1 и Δt_2 . Градуировочные зависимости обоих спектрометров совпали.

В течение 3-х лет для нескольких «установочных» проб из числа градуировочных набирались серии с тем, чтобы оценить воспроизводимость методики при изменении уровней аналитичес-

ких сигналов. Установлено, что долговременная воспроизводимость измерений (если результат серии формируется по вышеуказанному принципу) не зависит от уровня интенсивностей (т.е. загрязнения оптики) и характеризуется меньшим разбросом результатов, чем между измерениями в одной серии. В сравнении с косвенным методом расчета f по результатам химических методик, когда расхождения могут достигать 10% абс., максимальный размах прямых определений f не превышает 3-4% абс..

Градуировочная зависимость не подвержена аппаратному дрейфу, коррекции во времени не требуется.

При сравнении результатов по Al_p , как это принято в других источниках при оценке методик определения фазового состава [3,6], результаты выглядят еще лучше. В таблице показано сравнение результатов по Al_p , определенному химическим методом, и рассчитанному по результатам спектрального определения $Al_{общ}$ и f для производственных проб готовой продукции. Видно, что расхождения по Al_p не превышают даже половины нормируемых значений.

Таким образом, точность предлагаемой методики определения Al_p , даже при тех условностях и предположениях, какие были сделаны при ее разработке, не уступает точности химического метода, а точность прямого определения f – превосходит ее. Возможно, $f_{расч}$, измеренное спектральным способом, не соответствует истинному значению $f = Al_{расч}/Al_{общ}$, но является зависимым от него параметром, характеризующим качество металла. Благодаря высокой чувствительности и воспроизводимости его определения, а также сравнительной экспрессности, результаты по f являются востребованными исследователями и технологами.

Однако отсутствие четкого алгоритма отбора измерений при использовании корундовой бумаги, зависимость вносимых ошибок в результаты измерений от качества проб и вида передела металла не позволяют стандартизовать данную методику.

Делались попытки подтвердить правильность выбранной схемы отбора измерений при других способах заточки: на камне, на импортной бумаге (содержащей, однако, кроме циркония и корунда), на бумаге с абразивом из карбида кремния для металлографических исследований с зерном более мелкой крупности. Все испытания не опровергли ранее сделанных предположений о критериях отбора измерений, но и не подтвердили их однозначно.

Таблица

Сравнение результатов химического и спектрального методов определения массовой доли алюминия растворенного.

Номер пробы	Al _{общ} ^{хим} , %	Al _{общ} ^{сп} , %	Al _{р.} ^{хим} , %	Al _{р.} ^{сп} , %	Δ _(хим.-сп.) , %	Rл ^{хим} , %
1	0,006	0,006	0,004	0,004-0,004	0	0,002
2	0,005	0,005	0,003	0,003-0,004	+0,001	0,002
3	0,005	0,006	0,004	0,004-0,004	0	0,002
4	0,015	0,014	0,010	0,010-0,010	0	0,003
5	0,014	0,016	0,011	0,009-0,009	-0,002	0,003
6	0,016	0,013	0,010	0,011-0,012	+0,002	0,003
7	0,015	0,014	0,010	0,011-0,011	+0,001	0,003
8	0,012	0,014	0,011	0,009-0,010	-0,002	0,003
9	0,015	0,015	0,014	0,013-0,013	-0,001	0,005
10	0,016	0,015	0,012	0,013-0,013	+0,001	0,005
11	0,018	0,019	0,017	0,017-0,017	0	0,005
12	0,014	0,016	0,011	0,011-0,012	+0,001	0,005
13	0,016	0,014	0,012	0,011-0,013	0	0,005
14	0,013	0,015	0,011	0,010-0,011	0	0,005
15	0,020	0,021	0,020	0,017-0,018	-0,002	0,006
16	0,023	0,023	0,021	0,020-0,022	0	0,008
17	0,024	0,024	0,022	0,020-0,022	-0,001	0,008
18	0,028	0,029	0,024	0,024-0,025	+0,001	0,008
19	0,026	0,028	0,024	0,020-0,021	-0,003	0,008
20	0,032	0,034	0,030	0,029-0,030	-0,001	0,008
21	0,032	0,034	0,029	0,025-0,027	-0,003	0,008
22	0,036	0,037	0,034	0,032-0,034	-0,001	0,008
23	0,033	0,029	0,029	0,030-0,030	+0,001	0,008
24	0,043	0,044	0,043	0,040-0,041	-0,002	0,008
25	0,048	0,047	0,041	0,043-0,044	+0,003	0,008

Наиболее полные исследования были проведены с шлифовальной шкуркой на тканевой основе Белгородского абразивного завода, изготовленной по итальянской технологии. В маркировке СК 18XW первые две буквы соответствуют черному карбиду, последние - типу материала и клея. Исследовались два абразива с маркировкой 40Н и 50Н, причем вторая оказалась с более крупным размером зерна, внешне она более соответствует обычной корундовой бумаге 40Н.

По химическому составу (исследования проводились методом РФА) есть отличия по сравнению с опробованными ранее шкурками с карбидом кремния: кремния примерно в 3-4 раза меньше, кальция – на порядок больше. Последнее делает непригодным использование шкурки для рутинных анализов из-за завышения результатов по этому элементу. Визуально есть отличия по глубине рисок.

На 10-ти контрольных пробах готовой продукции выполнено по 5 серий (из 3-х измерений) на шкурке 40Н и 50Н, и столько же серий на обычной корундовой бумаге 40Н. Каждая серия выполнялась на свежей заточке.

Для заточки на карбиде кремния результаты по шкуркам 40Н и 50Н практически совпали: средний размах в сериях составляет 1-2 % абс. (максимальный - 3 % абс.), средний размах между средними результатами в сериях – 2-3% абс., размах результатов между двумя шкурками не превышает 1 % абс.

Измерения на корундовой бумаге были обработаны по ранее принятой «методике» (из всех серий выбрано и усреднено не менее трех наименьших результатов с размахом менее 2-3 % абс.). Для большинства проб эти результаты близки к полученным с обработкой на карбиде кремния. Небольшая «система» в сторону занижения, возмож-

но, может быть учтена при градуировке. Однако для технологических проб разница увеличивается, что подтверждает невозможность полного устранения загрязнения корундом при заточке. Преимущества карбида кремния видны и при сравнении измеренных в «установочных» пробах интенсивностей: прослеживается зависимость «сдвига» от происхождения образца и, видимо, его механических свойств.

К этому следует добавить, что шкурка на тканевой основе не подходит для экспрессных работ из-за своей нетехнологичности и рассматривалась нами в порядке эксперимента.

Выводы

На основе идеи метода PIMS и с использованием технических возможностей спектрометра «Спектролаб», разработана методика определения степени растворения алюминия: доли растворенного в содержании общего алюминия в стали.

В методике предложена простая математическая модель расчетов по измеренным интенсивностям, не требующая установки дополнительных параметров. Расчеты можно легко автома-

тизировать с помощью опции «псевдоэлемент».

Прямолинейная градуировочная зависимость может быть построена графически по нескольким производственным пробам с разной степенью растворения алюминия. Ее вид согласуется с предположениями, лежащими в основе метода. Контроль стабильности во времени градуировочных характеристик не требуется.

Точность и экспрессность прямого определения степени растворения по предлагаемой методике превосходит точность химического способа даже при использовании корунда в качестве абразивного материала для заточки проб.

Благодаря высокой чувствительности и воспроизводимости, а также относительной экспрессности методика может быть использована для проведения исследовательских работ и при контроле технологических процессов.

При наличии абразивного материала, не содержащего корунд, методику определения растворенного алюминия через степень растворения возможно аттестовать для готовой продукции. По экспрессности и точности она сравнима с фотоэлектрическим методом определения алюминия общего.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 22536.10-88. Сталь углеродистая и чугун не легированный. Методы определения алюминия. М.: Издательство стандартов, 1988. 12 с.
2. НДП № 01.01. 50-2004. Сталь. определение массовой доли алюминия общего и алюминия кислото-растворимого. Атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой. Издательство стандартов, 2004. 11 с.
3. Сликерс К. Спектрометрическое определение металлических и неметаллических составляющих стали / К.Сликерс Й.Грубер // Черные металлы. 1984. № 6-7, С. 33-35.
4. Slickers K. Automatic Atomik-Emission-spectroscopy. Second Edition. Germany. 1993. 498 p.
5. Буравлев Ю.М. Фотоэлектрические методы спектрального анализа металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1984. 143 с.
6. Мандрыгин В.В. Внедрение атомно-эмиссионного спектрометра PDA-5017G в конвертерном цехе ЗСМК. / В.В.Мандрыгин, Н.П.Сучкова, И.Д.Исмаилов // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, №3. С.253-259.

* * * * *